Fuels containing a polyether amine for spark ignition engines

			P-0
Patent number:	EP0310875	₽	JP1110595 (A)
Publication date:	1989-04-12	븕	DE3732908 (A
	FRANZ DIETER DR; GOUSETIS CHARALAMPOS DR; JAKOB CLAUS PETER; MACH HELMUT DR; RATH HANS-PETER DR; STARKE KLAUS	لنا Cite	d documents:
Applicant:	BASF AG (DE)	П	US3440029
Classification:		님	EP0181140
- international:	C10L1/22	님	US4392867
- european:	C10L1/22A1B	H	US3309182
Application number:	EP19880115566 19880922	T	US4323709
	DE19873732908 19870930	_	more >>

Report a data error he

Also nublished as:

Abstract of EP0310875

Fuels for spark-ignition engines, containing small quantities of a polyether-amine of the formula I in which R<1> is the radical of a monohydric or polyhydric alcohol or of an amine, each having 2 to 30 carbon atoms, X is an oxygen atom or an group, in which R<4> is a second radical R<1> or a second radical R<2> is the alkylene radical derived from propylene oxide or butylene oxide, m is one of the numbers 5 t 100 and R<3> is hydrogen or an alkyl radical having 1 to 20 carbon atoms, R<5> is hydrogen, and R<5> and R<3> can also each be the radical the molecular weight Mn is 500 to 5000, the polyether-amines having been prepared by amination of polyethers of the formula II in which R<1>, X, R<2> and m are as defined above, with ammonia or primary aliphatic amines, are novel ether-amine additives having an improved valve-cleaning action.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

06 10 05

HIS PAGE BLANK (USPTO)

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 310 875 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88115566.7

(5) Int. Cl.4: C10L 1/22

2 Anmeldetag: 22.09.88

(30) Priorität: 30.09.87 DE 3732908

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.04.89 Patentblatt 89/15

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE)

② Erfinder: Franz, Dieter, Dr. Horst-Schork-Strasse 75 D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: Gousetis, Charalampos, Dr.

Carl-Bosch-Strasse 98 D-6700 Ludwigshafen(DE) Erfinder: Jakob, Claus Peter

Berliner Ring 18 D-6806 Viernheim(DE) Erfinder: Mach, Helmut, Dr.

Dantestrasse 5

D-6900 Heidelberg(DE) Erfinder: Rath, Hans-Peter, Dr.

Friedhofstrasse 7 D-6718 Gruenstadt(DE) Erfinder: Starke, Klaus Halbergstrasse 5

D-6719 Weisenheim(DE)

- Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren.
- (57) Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen eines Polyetheramins der Formel I

in der R¹ den Rest eines ein oder mehrwertigen Alkohols, oder eines Amins jeweils mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoffatom oder eine

in der R⁴ für einen zweiten Rest R¹ oder einen zweiten Rest

P 0 310 875 A

steht, R² den aus Propylen- oder Butylenoxid stammenden Alkylenrest, m die Zahlen 5 bis 100 und R³ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R⁵ Wasserstoff und R⁵ und R³ jeweils ferner den Rest

R1-X-R2 + O-R2 + m

bedeuten können, das Molekulargewicht M_{N} 500 bis 5000 beträgt und wobei die Polyetheramine durch Aminierung von Polyethern der Formel II

 R^1 -X- R^2 + O- R^2 + mOH

in der R^1 , X, R^2 und m die genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen hergestellt sind.

Die neuen Etheramine-Additive bewirken eine verbesserte ventilreinigende Wirkung.

Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen eines Polyetheramins enthalten, wobei das Polyetheramin durch Aminierung von Polyethern hergestellt ist.

Polyetheramine sind als Kraftstoffadditive zur Reinhaltung und Reinigung von Vergasern, Einspritzdüsen und Ventilen bekannt und z.B. Gegenstand der PCT-Anmeldung WO 85/01956 oder der EP-B1 0 100 665.

Dort sind Verbindungen beschrieben, die ausgehend von Ethylenchlorhydrin, Alkoxylierung, Verätherung der Endhydroxylgruppe und Ersatz des Chloratoms durch eine Aminogruppe hergestellt werden.

Obgleich diese Polyetheramine ausgezeichnete Ventilreiniger mit ausgeprägtem Reinigungseffekt im Einlaßsystem des Motors sind, haben Sie den Nachtell eines von der Herstellung verbleibenden Chlorgehalts. Kraftstoff- oder Ölzusätze, die Chlor enthalten, sind jedoch aus Gründen der Korrosion und des Umweltschutzes unerwünscht.

Es bestand daher die Aufgabe chlorfreie, als Kraftstoffadditive geeignete Polyetheramine bereitzustellen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, die bekannten Polyetheramine in ihrer Wirkung zu verbessern, bzw. mit geringer Aufwandmenge die gleiche Wirkung zu erzielen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen Polyetheramine enthalten, eine sehr gute Ventil- und Vergaserreinigungswirkung haben und kein Chlor aufweisen, wenn die Polyetheramine solche der Formel I

sind, in der R¹ den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols, oder eines Amins jeweils mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoffatom oder eine

5

10

20

25

30

35

in der R4 für einen zweiten Rest R1 oder einen zweiten Rest

steht, R² den aus Propylen- oder Butylenoxid stammenden Alkylenrest, m die Zahlen 5 bis 100 und R³ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R⁵ Wasserstoff und R⁵ und R³ jeweils ferner den Rest

bedeuten können, das Molekulargewicht M_{N} 500 bis 5000 beträgt und wobei die Polyetheramine durch Aminierung von Polyethern der Formel II .

in der R¹, X, R² und m die genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen hergestellt sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine werden im allgemeinen in zwei Stufen synthetisiert. In einem ersten Schritt stellt man durch Propoxylierung und/oder Butoxylierung von Alkoholen oder Aminen in an sich bekannter Weise Verbindungen der Formel II her.

Als Alkanol kommen dabei ein- oder mehrwertige Alkohole in Betracht, wobei jedoch bei mehrwertigen Alkoholen das Verhältnis von OH- zu CH=2-Gruppen nicht größer als 1:3 sein soll. Die bevorzugten Monoalkohole sind insbesondere verzweigte Alkanole mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis

15 Kohlenstoffatomen. Im einzelnen kommen als Starter neben Ethanol, den n- und Isoalkoholen des Propanols, Butanols, Pentanols, Hexanols, Oktanols wie 2-Ethyl-hexanol, Nonanol und Dekanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol sowie Alfole der allgemeinen Formel

5 $CH_3CH_2 + C_2H_4 \rightarrow_nOH$

in der n 1 bis 11 bedeuten in Betracht. Schließlich sind Oxoalkohole auf Basis von α -Olefinen mit 5 bis 30 C-Atomen insbesondere Diisobuten-Codimer, Tri- bis Dekamer-propylen und Di- bis Octamerbuten zu nennen. Als Diole kommen z.B. Hexandiol und Dodekandiol in Betracht, doch müssen hier bei der Alkoxilierung größere Butylenoxid-Mengen verwendet werden, so daß Diole weniger bevorzugt sind.

Es ist aber auch möglich, das Hydroformylierungsprodukt eines niedrigmolekularen Polyisobutens d.i. ein Polyisobutylenalkohol mit 33 bis 61 Kohlenstoffatomen zu alkoxylieren.

Die als Starter zu verwendenden Amine sind in der Regel primäre und sekundäre Monoamine insbesondere verzweigte Alkylamine mit 3 bis 30, vorzugsweise 4 bis 15, C-Atomen. Im einzelnen kommen z.B. die den oben genannten Alkoholen entsprechende Amine in Betracht.

Aus Kostengründen und weil weniger einheitliche Produkte entstehen, sind Amine jedoch weniger als Starter geeignet als die Alkohole.

Die Alkoxylierung mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgt in an sich bekannter Weise. Eine allgemeine Herstellvorschrift wird weiter unten angegeben. Die Menge an Propylenoxid bzw. Butylenoxid kann in weiteren Bereichen schwanken. In der Regel verwendet man 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Mol Starter. Die angewandte Menge und die Wahl von Propylenoxid oder Butylenoxid hängt jedoch davon ab, welches Startermolekül verwendet wurde. Enthält das Startermolekül einen langkettigen hydrophoben Rest wie Polyisobutylenalkohol, können größere Mengen Propylenoxid zur Anwendung kommen, ja, es können sogar geringe Mengen Ethylenoxid toleriert werden, obgleich Ethylenoxid normalerweise nicht verwendet wird.

Insgesamt gilt, daß die Polyalkoxide und deren Menge so gewählt werden, daß eine Mindestlöslichkeit von 50 Gew.% in einem Kohlenwasserstoff z.B. Toluol oder Mineralöl SN 200 zur Herstellung eines Masterbatch gewährleistet ist.

In einer zweiten Stufe werden dann die Polyether im allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung einer Aminierung nach an sich bekannten Methoden unterworfen. Unter Aminierung wird dabei die Einführung einer -NHR³-Gruppe in den Polyether mit endständiger OH-Gruppe unter Wasserabspaltung verstanden. Die Methodik ist im einzelnen in Houben-Weyl 11/1, Kapitel Ilb, Seiten 108 - 134 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird.

Wie bei allen aminierenden Hydrierungen können die noch freien Wasserstoffatome am Stickstoff durch weitere Reste

R¹-X-R² + O-R² + m

ersetzt werden und es entsteht ein Gernisch von primären, sekundären und tertiären Aminen.

Die Aminierungsreaktion wird zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 160 und 250 C und Drücken bis zu 600 bar, vorzugsweise 80 - 300 bar durchgeführt. Als Katalysatoren kommen vorzugsweise kobalt- und nickelhaltige Katalysatoren auf Trägern wie SiO₂ oder Al₂O₃, aber auch Raney Nickel oder Raney Kobalt kommen in Frage. Ein quantitativer Umsatz der OH Gruppen ist für den Anwendungszweck nicht erforderlich, besonders dann, wenn der als Ausgangsverbindung der Formel II benutzte Polyether auch als Trägeröl für die Benzinadditivformulierung verwendet wird. Der Teilumsatz kann sogar vorteilhaft sein, da man höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erhält. Im allgemeinen wendet man bei der Aminierung das Ammoniak bzw. das Amin im Überschuß z.B. im 10- bis 60fachen, vorzugsweise 15- bis 40fachen molaren Überschuß an. Dabei ist die Verwendung von Ammoniak bevorzugt. Als primäre Amine für die Aminierung sind vor allem Methyl-, Ethyl- oder Butylamin zu nennen.

Als Kraftstoff kommen verbleites und unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert. Butanol sowie Ether, z.B. Methyltertiärbutylether enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheraminen enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weiter Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxydantien, Detergents etc.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze org. Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Erhöhung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie paraPhenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 2,4-di-tert-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxiphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraft- und Schmierstoffen zugesetzt.

Als Vergaser-, Injector- und Ventildetergents sind ferner gegebenenfalls Amide und Imide des Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrids, Polybutenamine, Polybutenpolyamine sowie langkettige Carbonamide und -imide in den Kraftstoffen enthalten.

Als Trägeröle für Konzentrate der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine können Mineralöle des Viskositätsbereiches SN 500-900, aber auch Brightstock und Syntheseöle wie Polyalphaolefin, Trimellithsäureester oder Polyether eingesetzt werden. Die Ester sollten möglichst langkettige, verzweigte Alkohole größer C₈, die Polyether vorzugsweise langkettige Starter und hohe PO- oder BuO-Gehalte, bezogen auf die Alkylenoxidmenge, im Molekühl enthalten.

Die Kraftstoffe enthalten die Polyetheramine der Formel I in der Regel in Mengen von 10 bis 2000 ppm bezogen auf das reine Polyetheramin. Meist sind aber bereits 20 bis 1000 ppm, vorzugsweise 40 bis 400 ppm, ausreichend.

Im folgenden wird die Herstellung der Polyetheramine und ihre Wirkung im Motor im einzelnen erläutert.

20 Herstellungsbeispiel

1. Die Herstellung der Polyether erfolgt nach bekannten Verfahren der Oxalkylierung mit Alkali.

25 a) Starter Alkohoi

Im einen Autoklaven mit Rührer werden bezogen auf den gesamten Ansatz 0,1 Gew.% KOH fein pulverisiert im Alkohol unter Rühren verteilt und bei 200 mbar auf 130 °C erhitzt. Dabei werden restliche Wasserspuren abgezogen. Dann wird der Autoklav geschlossen und Alkylenoxid so zudosiert, daß ein Druck von 6 bar nicht überschritten wird. Die Dosierung verschiedener Alkylenoxide kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen, so daß statistische Polyether oder Blöcke entstehen mit mehr oder minder scharfen Übergängen. Nach Zulaufende der Alkylenoxide fällt der Druck im Verlauf von 3 bis 10 h auf 2 bis 3 bar. Ist dieser Druck erreicht, kühlt man auf 80 °C und entspannt über ein Membranventil und evakuiert bis auf 20 bis 30 mbar. Nach Aufrechterhalten des verminderten Drucks für ca. 1 h, setzt man dann äquivalente Mengen sauren lonenaustauschers zur Entfernung von Kalium zu und filtiert.

b) Starter Amine

Für die Umsetzung mit Aminen ist eine Vorreaktion notwendig. Dazu werden im Autoklaven unter Rühren die Amine mit 1 bis 4 moläquivalenten Alkylenoxid, je nach Zahl der N-H Bindungen des Amins (NH₂ = 2 N-H) und 5 Gew.% Wasser versetzt und man rührt bei 130 °C ca. 10 h. Danach wird auf 80 °C abgekühlt, entspannt und bis auf 30 bis 40 mbar evakuiert. Dabei wird Wasser quantitativ entfernt. Danach setzt man wie unter a) beschrieben mit Zugabe von pulverisierter KOH die Alkoxylierung fort.

2. Die gemäß a) und b) hergestellten Polyether werden im allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung der nachfolgenden Aminierung unterworfen. Bei höheren Polyetherviskositäten empfiehlt sich jedoch eine Verdünnung mit Lösemittel, vorzugsweise verzweigte Aliphaten wie Isododekan, so daß man eine Viskosität von 50 - 200 mm²/s bei 20°C erhält. 800 g Polyether oder Polyetherlösung werden mit 1 l Ammoniak und 100 g Raney-Nickel in einem 5 l-Rollautoklaven mit 200 bar Wasserstoff bei 180°C 5 Stunden lang behandelt. Nach dem Abkühlen trennt man den Katalysator durch Filtrieren ab, verdampft überschüssiges Ammoniak und destilliert das Reaktionswasser azeotrop oder unter leichtem Stickstoffstrom ab.

Beispiele

Nach den unter 1 a) b) und 2 angegebenen Methoden wurden folgende Produkte hergestellt:

A: Starter: iso-Tridekanol (aus Tetramerpropylen)

Alkylenoxid: PO/BuO Gewichtsverhältnis 1:1

Molgewicht M_N: 1950

Aminzahl: 31

B: Starter: iso-Tridekanol (aus Trimerbuten)

Alkylenoxid: BuO

Molgewicht M_N des Polyethers: 730

Aminzahl: 92

C: Starter: Polyisobutylalkohol M_N 455

Alkylenoxid: PO

Molgewicht M_N des Polyethers: 890

15 Aminzahl: 73

D: Starter: Diisotridecylamin

Alkylenoxid: PO/BuO Gewichtsverhältnis 70/30

Molgewicht M_N des Polyethers: 1650

Aminzahl: 41

E: Wie A, jedoch mit dem Ausgangsprodukt der Aminierung und Mineralöl SN 800 im Gewichtsverhältnis 1:2:1 (Aminoether:Polyether:Mineralöl) verdünnt

F: Mischung des Ausgangs-Polyethers gemäß B, Polyetheramin gemäß B und Schmieröldispersant aus Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und Triethylentetramin (MV 2:1) im Gewichtsverhältnis 6:2:1, wobei das eingesetzte Polyisobutenderivat nur 60 % Wirksubstanz enthält

25

30

20

Durchführung der motorischen Prüfungen

Die motorischen Prüfungen mit den Additiven bzw. Additivpaketen wurden auf einem Daimler Benz M 102.980 Motor mit nachfolgendem Wechsellastprogramm durchgeführt.

Wechsellastprogramm			
Laufzeit (s)	Drehzahl (1/min)	Last (Nm)	
30	800	0	
60	3000	8,34	
60	. 1300	4,6	
120	1850	5,44	

40

35

Die Laufzeit betrug 60 Stunden, die Zahl der Zyklen 800. Als Kraftstoff wurde unverbleites, alkoholhaltiges Superbenzin (3 % Methanol, 2 % tert. Butanol), als Motorenöl, das Referenzöl des Opel Kadett Tests CEC-F-O₂-C-79, RL 51 verwendet.

Die Auswertung der Einlaßventile erfolgt gravimetrisch. Dazu werden die Einlaßventile nach dem Ausbau an ihrer Unterseite sorgfältig mechanisch von Ablagerungen aus dem Verbrennungsraum befreit. Danach werden oberflächlich haftende, leicht lösliche Anteile auf den Ventilen durch Eintauchen in Cyclohexan entfernt und die Ventile durch Schwenken an der Luft getrocknet. Diese Behandlung wird insgesamt zweimal vorgenommen. Anschließend werden die Einlaßventile gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz zwischen dem Ventilgewicht vor und nach dem Versuch ergibt sich die Menge an Ablagerungen pro Einlaßventil. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

55

Tabelle 1:

Prūfung der Einlaßventilbelastung mit einem Daimler Benz M 102.980 Motor auf dem Prūfstand mit 400 mg Additiv/kg unverbleites, alkoholhaltiges Superbenzin gemāß DIN 51607, 280 l, Motorenōl RL 51, Versuchsdauer 60 h,

1	0	

	Nr.	Beispiel	Ventilablagerung mg/Einlaßventil
15		Grundwert	381
	1 -		. 0
	2	Α	0
	3	8	0
20	4	C	0
	5	D	2
	6	/ E	-
	7	F	0
25			

Ansprüche

Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen eines Polyetheramins, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetheramin ein solches der Formel I

35

ist, in der R¹ den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols, oder eines Amins jeweils mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoffatom oder eine

N -Gruppe,

in der R4 für einen zweiten Rest R1 oder einen zweiten Rest

45

50

steht, R² den aus Propylen- oder Butylenoxid stammenden Alkylenrest, m die Zahlen 5 bis 100 und R³ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R⁵ Wasserstoff und R⁵ und R³ jeweils ferner den Rest

55 R1-X-R2 + O-R2 + m

bedeuten können, das Molekulargewicht M_N 500 bis 5000 beträgt und wobei die Polyetheramine durch Aminierung von Polyethern der Formel Π

R1-X-R2 + O-R2 + m OH

in der R¹, X, R² und m die genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen hergestellt sind.

- 2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend ein Polyetheramin der Formel I, in der R³ und R⁵ Wasserstoff bedeuten.
- 3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend ein Polyetheramin der Formel I, in der R¹ einen Alkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen und X Sauerstoff bedeutet.
- 4. Kraftstoffe für Ottomotoren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend 10 bis 2000 mg eines Polyetheramins der Formel I pro kg Kraftstoff.

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

ΕP 88 11 5566

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile		Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)	
X	US-A-3 440 029 (LI * Insgesamt *	TTLE et al.)	1-4	C 10 L 1/22	
A	EP-A-0 181 140 (AT CO.) * Insgesamt *	LANTIC RICHFIELD	1-4		
A	US-A-4 392 867 (SU * Ansprüche; Spalte Spalte 3 *	JNG et al.) e 2, Zeilen 12-16;	1-4	,	
A	US-A-3 309 182 (CF * Insgesamt *	ROWLEY et al.)	1,2,4		
A	US-A-4 323 709 (KW * Insgesamt *	VONG)	1		
D,A	EP-A-0 100 665 (CF * Seite 8 *	HEVRON RESEARCH CO.)	1-4		
A	WO-A-8 404 754 (Ch * Seiten 10,14 *	HEVRON RESEARCH CO.)	1,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)	
A	US-A-3 448 154 (BF * Insgesamt * 	ROADHEAD et al.)	1	C 10 L	
A	US-A-3 654 370 (YE * Insgesamt *	EAKEY)	1		
D,A	XI, Teil 1: "Stick: II", 1957, Georg TI Stuttgart. DE: Seit	/l, 4. Auflage, Band stoffverbindungen			
Der vo	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt			
	Recherchenort	Abschinfidatum der Recherche		Prüfer	
DI	EN HAAG	08-11-1988	DEL	A MORINERIE B.M.S	

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur

T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder
nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

THIS PAGE BLANK (USPTO)